

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 61-037467

(43)Date of publication of application : 22.02.1986

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

(21)Application number : 59-158850

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1984

(72)Inventor : TANAKA KENICHI

**(54) THERMAL RECORDING MATERIAL****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To prevent deterioration of a recorded image by oil, water or chemical by providing a protective layer of special cross-linking water emulsion resin.

**CONSTITUTION:** A protective coating agent is a copolymer water emulsion resin containing 45W85wt% of acrylamide or methacrylamide, 10W50wt% of acrylonitril and 3W20wt% of vinyl compound having the carboxyl group, i.e. acrylic acid, methacrylic acid, maleinic acid, etc. as copolymer components of a base polymerized material. The composition ratio of these ingredients is determined by hydrophobic property and water-proofness. A peroxide is added to an aqueous solution of mixed monomers as a polymerization initiator and is quantitatively dropped to cause a reaction and complete it through maturing. To form a thermal color-forming layer, leuco dye and its developing material scattered in a bonding agent in the form of fine powder are applied to the surface of a support.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-37467

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/18

識別記号

庁内整理番号

7447-2H

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録材料

⑯ 特 願 昭59-158850

⑰ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑱ 発 明 者 田 中 賢 一 静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所技術研究所  
内

⑲ 出 願 人 株式会社 巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

無色又は淡色のロイコ染料と、加熱によつて該ロイコ染料を発色させる顕色性物質を主成分として含有する感熱発色層を支持体上に設けた感熱記録材料において、支持体の裏、支持体と感熱発色層との間、および感熱発色層上のいずれか1ヶ所以上に、(A)アクリルアミド又はメタアクリルアミド45～85重量%、(B)アクリロニトリル10～50重量%、(C)カルボキシ基を有するビニル単量体の少なくとも1種3～20重量%、の共重合体の水性エマルジョンにエポキシ基を有する架橋性水性エマルジョン型樹脂を含む層を設けたことを特徴とする感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は感熱記録材料に関し、更に詳しくは、

常温においては通常無色又は淡色の発色性物質と加熱によつて該発色物質と反応して発色させる顕色性物質とを主成分として含有する感熱記録材料の耐水性、耐薬品性の向上に関するものである。

〔従来の技術〕

この種の感熱記録材料、すなわち通常無色又は淡色の発色性物質と加熱によつて該発色性物質を発色させる顕色性物質とを結合剤中に分散させた塗料を支持体上に塗布して感熱記録材料を作ることとは、特公昭45-14039号などにみられるようにすでに公知である。

当初プリンター用紙として出発した該感熱紙はファクシミリ用紙として爆発的な発展をとげ、現在ではプリンター、ファクシミリ用紙ばかりでなく、乗車券、定期券、クレジットカード、馬券、ポス用紙等に感熱印字方法が広く用いられている。

従つて、用途が広がるにつれて要求特性も厳しくなり、特に券類、ポスラベル、および一部の

ブアクシミリ用紙においては油、水、可塑性などの化学薬品等により印字部や非印字部が犯されない、即ち、印字部が退色したり非印字部が発色したりしない性能が要求されるようになって来た。

この要求に答えるため発色材の選択および保護層形成によつて要求を満たすべく研究されている。

#### 〔発明の目的〕

本発明は保護層を形成することによつて油、水、薬品等による記録画像の劣化を防止し、券類、ポスラベル等に使用できる感熱記録材料を提供するものである。

#### 〔発明の構成〕

本発明者らは種々研究した結果、通常無色又は淡色のロイコ染料と加熱によつて該ロイコ染料を発色させる顕色性物質を主成分として含有する感熱発色層を支持体上に形成させた感熱記録材料において、支持体の裏、支持体と感熱発色層との間、および感熱発色層上のいずれか1

45～85重量%、(B)アクリロニトリル10～50重量%、(C)カルボキシル基を有するビニル化合物、即ちアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸等を3～20重量%含む共重合体の水性エマルジョン樹脂である。

本発明者らは、該保護被膜形成剤として、感熱層の感熱特性を損なわないこと、感熱層との接着力が高いこと、油および可塑性の浸透性がないこと軟化温度が高いこと、硬化剤によつて架橋できることを考慮して該保護被膜形成材料の合成を行なつた。

(A)アクリルアミド、メタアクリルアミドを主剤に使うことでステイツキングをなくし、(B)アクリロニトリルで耐水性の向上をなし、(C)カルボキシル基含有ビニルモノマーを加えることでカルボキシル基を架橋点として働かせ、耐水化可能にしている。(A)、(B)、(C)の比は、疎水性、耐水能のバランスによつて決められる。(A)、(C)の加量は、架橋後の膨潤、溶解性が上つてしまう。また(B)の加量は、感熱ヘッドとのステイツキン

グを以上にする。

(A)アクリルアミドまたはメタアクリルアミド45～85重量%、(B)アクリロニトリル10～50重量%、(C)カルボキシル基を有するビニル単量体の少なくとも一種3～30重量%、の共重合体の水性エマルジョンに、エポキシ基を有する架橋材を配合してなる架橋性水性エマルジョン型樹脂を含む層を設けることで、前記性能を付与できることを知見し本発明に至つた。以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明は、感熱記録材料において、表面層、アンダー層およびバック層のいずれか1ヶ所に保護被膜層を設けることで、油、薬品の感熱層への浸透を防ぎ、保護被膜を硬化することで耐水性を向上させ、水滴による溶解でのブロッキングを防ぐ方法に関するもので、さらに詳しくは該保護被膜の材料に関する。

本発明の感熱記録材料の保護被膜形成剤において、ベースとなる重合物は、共重合体成分として(A)アクリルアミドまたはメタアクリルアミド

グが激しくなる。なお、この共重合物はエマルジョン系であり、塗料の粘度管理が容易で、塗工時の泡の発生が少なく、工業的にも水溶性樹脂に較べて使い易く有効である。

本発明の共重合物の製造は、下記の方法で調製することができる。即ち、(A)、(B)、(C)成分を混合した単量体合計の濃度が50～65重量%の水溶液を重合開始剤として過酸化物を加え、沸騰した水中に2～4時間位要して定量的に滴下して反応させ、更に2～4時間熟成して反応を完結させる。単量体水溶液と重合開始剤を加えた水との比率は重合体濃度が25～40重量%となるよう調整することが好ましい。

重合開始剤として用いられる過酸化物は必ずしも制限はないが、通常例えば、過酸化水素、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の水溶性のものが好適である。重合開始剤の使用量については特に制限はないが、通常は単量体に対して過酸化物0.1～2.0重量%程度用いるのが望

ましい。重合温度についても特に制限はないが、反応速度を高めることおよび重合体の単量体組成分布を均一にする点で高い方が望ましく、特に反応液の沸点が最も効果的である。重合度は、保護被膜の特性と作業性から適当な値が決まり、例えば10%で10~1000 Cp程度の粘度が適当である。なお、この共重合物はエマルジョンの形態をなしている。該保護被膜材料と架橋するエポキシ基を有する架橋材は、水溶性エポキシ架橋材が好ましく、塗工乾燥後、常温架橋ができる特性を有することが必要である。本発明に使用される水溶性エポキシ架橋材は、特に限定されるものではないが、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル等の非イオン性水溶性エポキシ化合物、アクリル酸もしくはメタアクリル酸のグリシジルエステルとアクリルアミド等の水溶性共重合体、ポリアミドエポキシ樹脂等が選ばれる。

感熱発色層に使用される通常無色又は淡色のロイコ体としては、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系のロイコ体であり、これには例えば

3,3-ビス( p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、

3,3-ビス( p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、

3,3-ビス( p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス( p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、

3-( N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-( N-フェニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-( 3-フルオロメチ

該保護被膜材料のエマルジョンと水溶性エポキシ化合物を混合して保護被膜塗料とするが、混合後時間の経過に従って反応が進み増粘するので、可使時間を見極めて使用しなければならない。該保護被膜材料とエポキシ化合物の混合比は耐水性と可使時間のバランスから決定する。この比は10/1~10/7が好ましい。

該保護被膜形成においては、必要に応じ他の高分子化合物、顔料およびワックス等の充填剤を配合しても良い。

本発明の感熱発色層を形成するには、発色性物質としてのロイコ染料およびその顕色性物質を、他の充填剤即ち増感剤、顔料と共に結着剤中に微粉分散して支持体上に塗布することにより作製できる。

但し、保護被膜を感熱層上に設ける場合は、感熱層の耐熱性をある程度保持できるようにしておかなければならない。

感熱材料について一例を挙げると次のとおりである。

ル)フェニルアミノフルオラン、  
ベンゾイルロイコメチレンブルー、  
6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ビリロスピラン、  
6'-ブromo-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ビリロスピラン、  
2-( 3,6-ビス( ジエチルアミノ)-9-( o-クロロアニリノ)キサントール)、  
安息香酸ラクタム  
などが挙げられる。

又、前記ロイコ体と熱時発色反応を起し、該ロイコ体を発色せしめる酸性物質としては例えばα-ナフトール、β-ナフトール、4-ヒポチルフェノール、4-ヒポキチルフェノール、4-フェニルフェノール、2,2-ビス( p-ヒドロキシフェニル)プロパン( 別名:ビスフェノールA)、2,2-ビス( p-ヒドロキシフェニル)ブタン、4,4'-シクロヘキシリデンフェノール、2,2-ビス( 2,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-イソ

プロピリデンビス(2-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸エステル、サリチル酸、酒石酸、没食子酸等が挙げられる。

結合剤としては例えば以下のようなものが挙げられる。

ポリビニルアルコール、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、デンプン、ゼラチンなどのような水溶性のもの、あるいはポリスチレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレートなどのような水性エマルジョン。

また本発明の感熱層中には、必要に応じて填料、熱可融性物質などを添加することができ、填料としては、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、シリカ、タルク、硫酸バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂などを挙げるこ

#### B液

ビスフェノールA	10部
炭酸カルシウム	10部
ステアリン酸アミド	2部
10%ポリビニルアルコール水溶液	22部
水	10部

A液12部とB液54部を混合して調製した。感熱記録塗料を、上質紙(45g/m<sup>2</sup>)の片面に乾燥重量6g/m<sup>2</sup>になるように塗工、乾燥して感熱記録紙を作製した。

#### ロ) 保護被膜形成塗液の作製

過酸化物0.84部を水129部に加えて、反応器内で沸点に上昇させ還流させた。これに、アクリルアミド/アクリロニトリル/アクリル酸を68部/58部/14部、および水140部を混合した単量体水溶液を、4時間で滴下重合させ、さらに4時間熱成して反応を完結させた。さらに濃度10%になるように水で希釈した。

なお、この粒度分布は、遠心式粒度分布測定

とができる。

熱可融性物質としては、例えば密ロウ、セラック、カルナバロウ、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、高級脂肪酸エステル、高級アミド、塩素化パラフィン、高級脂肪酸塩等が挙げられる。

#### 〔実施例の説明〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。以下、部は重量部を表わす。

#### 実施例1

##### イ) 感熱記録紙の作製

下記組成を有する混合物をそれぞれボールミルで24時間粉砕分散してA液並びにB液を調製した。

##### A液

3-N-メチルNシクロヘキシルアミノ-6メチル-7-アミノフルオラン	10部
アクリル酸アミド	10部
10%ポリビニルアルコール水溶液	20部
水	20部

により、0.2μm中心の分布をなすことが観察され、エマルジョンの形態をなしていることが認められた。

上記共重合物の水性エマルジョン50部と20%ポリアミドエポキシ樹脂水溶液6部を混合して、保護被膜塗液を調製した。

この保護被膜塗液を前記の感熱記録紙の感熱層上および/または支持体表面に乾燥重量4g/m<sup>2</sup>になるようにそれぞれ塗工して本発明の感熱記録紙を作製した。

#### 実施例2

保護被膜形成材の重合方法は実施例1と同じで、組成比のみを変えて重合した。

アクリルアミド/アクリロニトリル/メタアクリル酸を50部/40部/10部とした重合体の10%水溶液10部に、グリセリンジグリシジルエーテル0.2部を加えて保護被膜塗液を得、実施例1と同様に感熱記録紙を作製した。

## 比較例 1

10%ポリビニルアルコール水溶液50部に、20%ポリアミドエポキシ樹脂水溶液6部を加えたものを保護被膜形成材とした。

## 比較例 2

10%ポリビニルアルコール水溶液50部に、40%グリオキサール水溶液5部を加えたものを保護被膜形成材とした。

上記の保護被膜形成材を、それぞれ感熱層上に乾燥重量4g/m<sup>2</sup>になるように塗工して感熱記録紙を得た。

## 実施例 3

支持体上に実施例1の保護被膜塗液を塗工し、その上に感熱記録塗料を塗工して層構成を変えた他は、実施例1と同じ条件で感熱記録紙を作製した。

## 比較例 3

通常の一般的な感熱記録紙を試料に用いた。

上記のように作製した感熱記録材料を試料に品質の評価をした。この結果を表に示す。

記録は、熱ブロック120℃で200g/cm<sup>2</sup>、5秒で発色させた。

耐可塑剤性は、60℃恒温槽で、可塑剤を含む塩ビのラップフィルムを発色部表面または裏面に25g/cm<sup>2</sup>の圧力で接し、24時間放置後の退色から耐可塑剤性を観察した。

耐水性は20℃水没24時間後表面をこすつてその面強度を比較した。

表

項目 試料	耐可塑剤性		耐水性	
	おもて	うら	おもて	うら
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
比較例1	○~△	○	×	×
比較例2	○~△	○	×	×
比較例3	×	×	×	×

○ …… 良

× …… 不良

なお、実施例3の試料については、耐可塑剤

性は裏面からのテストを行なつたが、可塑剤による退色は生じなかつた。

## 〔発明の効果〕

上記の例に示すように、本発明の架橋性水性エマルジョン型樹脂を層を、支持体の裏、支持体と感熱発色層の間および感熱発色層上のいずれか1ヶ所以上に設けた感熱記録材料は、耐可塑剤性、耐水性が著しく改善され、またエマルジョン系のため粘度管理が容易で発泡しにくく、水溶性樹脂に比べて実用的である。

特許出願人

株式会社 巴川製紙所

手続補正書(方式)

昭和59年12月11日

特許庁長官 志賀 学 殿

## 1. 事件の表示

昭和59年特許願第158850号

## 2. 発明の名称

感熱記録材料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒104 東京都中央区京橋一丁目5番15号

株式会社 トモエガワ セイシ紙所

取締役社長 イノ ウエ タカ オ 雄

電話 272-4111 (大代表)

## 4. 補正命令の日付

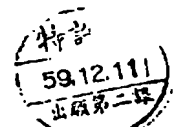
昭和59年11月27日(発送日)

## 5. 補正により増加する発明の数

なし

## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



2 補正の内容

1) 第16頁の表

別紙の通り

特開昭61- 37467(6)

